

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
30 juin 2005 (30.06.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/059032 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C08L 71/02**
(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/050679

(22) Date de dépôt international :
10 décembre 2004 (10.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03 51028 11 décembre 2003 (11.12.2003) FR
60/534,999 9 janvier 2004 (09.01.2004) US

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MOUGIN, Nathalie** [FR/FR]; 18, rue Titon, F-75011 Paris (FR).
SCHULTZE, Xavier [FR/FR]; 38, allée de la Charmille, F-77340 Pontault-Combault (FR).

(74) Mandataires : **LE COUPANEC, Pascale** etc.; Nony & Associates, 3, rue de Penthièvre, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC APPLICATION OF ROD-COIL POLYMERS

(54) Titre : APPLICATION COSMETIQUE DE COPOLYMERE ROD-COIL

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic composition containing, in a physiologically acceptable medium, at least one rod-coil type block copolymer comprising at least one coil polymer block structure having a variable configuration linked to at least one rod block structure having a limited configuration, characterized in that the rod block structure is a polymer and comprises either fully or in part peptide (s) or analogous unit(s) wherein all or part of the free hydrogen atoms of said peptide units are engaged in covalent hydrogenic bonds in the rod structure.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition cosmétique contenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un copolymère bloc de type ROD-COIL comprenant au moins une structure bloc polymérique à conformation variable dite COIL liée à au moins une structure bloc à conformation limitée dite ROD, caractérisée en ce que ladite structure bloc ROD est de nature polymérique et composée en tout ou partie de motif(s) peptidique(s) ou analogue(s) avec tout ou partie des atomes d'hydrogène libres desdits motifs peptidiques participant à des liaisons hydrogènes non covalentes au sein de la structure ROD.

WO 2005/059032 A1

Application cosmétique de copolymères ROD-COIL.

La présente invention vise plus particulièrement à proposer l'application de copolymères blocs de type ROD-COIL dans le domaine de la cosmétique.

D'une manière générale, les polymères sont des composés fréquemment mis en œuvre dans les compositions cosmétiques pour conférer à celles-ci de meilleures propriétés soit en termes de formulation, de tenue dans le temps et/ou de confort pour les utilisateurs.

Ainsi, de nombreuses compositions et en particulier les compositions capillaires dites compositions de « hair styling », qui se présentent sous la forme de nébulisats, de gels ou de mousses, contiennent des résines ou polymères.

Il s'agit en particulier de polymères acryliques ayant des températures de transition vitreuse (T_g) élevées. De tels polymères confèrent notamment aux coiffures un maintien accru. Toutefois, leur trop grande friabilité ne permet pas de garantir une tenue prolongée dans le temps de ce maintien. Une alternative consiste alors à leur associer des composés dits « plastifiants » qui permettent d'abaisser la température de transition vitreuse. Malheureusement, les polymères ont alors tendance à manifester un effet collant et/ou une diminution du coiffant, c'est-à-dire de perdre en partie leurs propriétés mécaniques.

Les polymères constituent également des composants importants dans le domaine des vernis à ongles. Ils contribuent notamment à la formation du film de vernis appliqué à la surface des ongles. Toutefois, comme pour l'application précédente, ce film protecteur, qui contient le polymère, ne s'avère pas toujours suffisamment résistant à l'abrasion mécanique à laquelle sont soumis au quotidien les ongles revêtus du vernis.

En conséquence, aujourd'hui on ne dispose pas d'une solution satisfaisante pour conférer à une composition cosmétique, par le biais de polymères, des propriétés donnant simultanément satisfaction en termes de résistance mécanique et d'effet non collant.

De manière inattendue, les inventeurs ont constaté que des copolymères blocs de type ROD-COIL de composition spécifique permettaient précisément de donner satisfaction à l'ensemble de ces exigences.

Les polymères considérés de la présente invention s'appliquent aisément sur les cheveux et, de façon surprenante, présentent un pouvoir coiffant satisfaisant et s'éliminent

facilement par un simple shampoing. Le brossage des cheveux traités ne conduit pas à un effet de poudrage mais laisse les cheveux doux et brillants et non collants.

Les copolymères blocs ROD-COIL sont des copolymères associant d'une part, une ou plusieurs séquences ou bloc de polymères formant un bâtonnet, dit bloc ROD, et
5 caractérisé par une tendance à s'auto assembler en une structure anisotrope et d'autre part, une ou plusieurs séquences ou blocs de polymères sous forme de pelote statistique dit bloc COIL, sujet à de multiples conformations par opposition à un bloc ROD. Ces deux types de blocs ROD et COIL sont liés de façon covalente entre eux.

Ces copolymères blocs ROD-COIL se caractérisent par une miscibilité très
10 importante due à la grande incompatibilité des blocs respectifs ROD et COIL et sont précisément avantageux à ce titre pour obtenir des microstructures et nanostructures à phases séparées importantes.

La demande internationale WO 99/47570 propose ainsi d'utiliser des copolymères blocs ROD-COIL dans un solvant sélectif pour un seul des deux blocs, de
15 manière à solubiliser le bloc concerné et permettre ainsi aux copolymères de type ROD-COIL de s'auto-assembler dans des mésostructures organisées avec une région de blocs insolubilisés et une région de blocs solubilisés.

Ce type de mésostructures est en particulier décrit comme avantageux pour encapsuler des matières actives à l'intérieur de la mésostructure ou pour former des
20 couches d'absorption à la surface d'un substrat.

Les blocs ROD plus particulièrement proposés dans la demande WO 99/47570 sont des polymères incorporant, dans leur structure chimique, plusieurs noyaux aromatiques à l'image de la quinoléine, la pyridine, le thiophène et le benzimidazole par exemple.

25 Ce sont les interactions Pi, dites encore « Pi-Pi stacking », générées entre ces noyaux aromatiques, qui permettent d'assurer la rigidité des blocs ROD. Plus précisément, l'origine de la faible interaction qui maintient parallèle chaque cycle, est le recouvrement des liaisons Pi entre deux groupes aromatiques de par la délocalisation des électrons. Cette interaction produit un minimum d'énergie stabilisant la structure et conduisant à une
30 orientation parallèle des blocs ROD.

De manière inattendue, les inventeurs ont constaté qu'il était possible de reproduire ces propriétés intéressantes, manifestées par les polymères blocs ROD décrits ci-dessus, en exploitant un autre type d'interaction non covalente.

Plus précisément, la présente invention concerne, selon un de ses aspects, une composition cosmétique contenant dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un copolymère bloc de type ROD-COIL comprenant au moins une structure bloc polymérique à conformation variable dite COIL liée à au moins une structure bloc à conformation limitée dite ROD, caractérisée en ce que ladite structure bloc ROD est de nature polymérique et composée en tout ou partie de motif(s) peptidique(s) ou analogue(s) avec tout ou partie des atomes d'hydrogène libres desdits motifs peptidiques participant à des liaisons hydrogènes non covalentes au sein de ladite structure ROD.

La présente invention concerne également selon un autre de ses aspects, l'utilisation de copolymères blocs ROD-COIL conformes à l'invention à titre d'agents tensioactifs et/ou d'agents rhéologiques.

Ces copolymères peuvent par ailleurs être utilisés pour leurs propriétés mécaniques, comme polymères filmogènes, en mélange avec d'autres polymères, en tant que renforts de matrices, ou également en mélange avec des molécules en tant que support pour leur encapsulation à l'image par exemple d'agents de coloration et/ou d'agents anti-UV.

La présente invention concerne, selon un autre de ses aspects, un copolymère bloc de type ROD-COIL comprenant au moins une structure bloc polymérique à conformation variable dite COIL liée à au moins une structure bloc à conformation limitée dite ROD, caractérisé en ce que ladite structure bloc ROD est de nature polymérique et composée en tout ou partie de motif(s) peptidique(s) ou analogue(s) avec tout ou partie des atomes d'hydrogène libres desdits motifs peptidiques participant à des liaisons hydrogènes non covalentes au sein de la structure ROD, et en ce que ledit bloc COIL est composé de :

- homo ou copolymères radicalaires dérivant de la polymérisation radicalaire d'au moins un monomère éthylénique du type butadiène, ou (méth)acrylique, (méth)acrylamide, allylique, ester d'alcool vinylique ou éther vinylique.
- polycondensats de polyuréthane et/ou de polyurées, de polyesters aliphatiques, de polyamides aliphatiques ou leurs copolymères, comme par exemple les polycondensats : poly(uréthane/urée) et poly(ester/amide),

- polymères obtenus par ouverture de cycle choisis parmi les polyesters comme la polycaprolactone ; et les polyoxazolines tels que la poly(2-méthyloxazoline), ou la poly(2-éthyloxazoline),

5 - homopolymères de siloxane, tels que par exemple polydiméthylsiloxane (PDMS), polyméthylphénylsiloxane et polyméthyllaurylsiloxane,

- polymères obtenus par métathèse comme le poly(norbornène) et ses copolymères,

- copolymères comprenant des monomères obtenus par polymérisation cationique tels que les polyvinylalkyléthers comme par exemple les polyvinylméthyléthers,

10 - les copolymères des différents types de polymères précités comme par exemple les poly(uréthane siloxane),

- les copolymères des différents types de polymères précités avec d'autres copolymères comme par exemple les copolymères polysiloxane/ polyoxyde d'éthylène, et

- leurs sels et dérivés.

15

COPOLYMERE BLOC ROD-COIL

Les copolymères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention conformes à l'invention s'avèrent particulièrement efficaces pour créer des organisations nanoscopiques, en milieu solvant ou non. L'architecture moléculaire ROD-COIL implique
20 en effet une séparation de phase des blocs ROD et des blocs COIL dans des structures à l'échelle submicronique, due à la répulsion de chacun des types de bloc, des contraintes de volume due à la liaison covalente imposée par la connectivité de chacun des blocs et ainsi qu'à l'organisation des blocs ROD.

Ils s'avèrent ainsi capables de s'auto assembler en masse dans une variété de
25 structures supra moléculaires tels que lamellaires, hexagonales, micellaires et vésiculaires, par exemple.

De même, lorsqu'ils sont mis en présence d'un solvant, ils peuvent s'assembler dans une variété de structures supra moléculaires grâce à des interactions entre les segments de polymères et le solvant. Dans ce mode de réalisation, on accède à des
30 structures à l'échelle nanoscopique possédant avantageusement des propriétés mécaniques renforcées pour une faible viscosité, en particulier inférieure à 1 Pa.s (1 000 cps).

La viscosité est mesurée à raison de 20 % en poids de polymère dans l'eau, à 25°C, avec un appareil viscosimètre Brookfield, module aiguille (« spindle »).

La viscosité peut notamment varier de 10^{-3} à 10 Pa.s (1 à 10 000 cps), en particulier de 10^{-3} à 5 Pa.s (1 à 5 000 cps), voire de 5.10^{-3} à 3 Pa.s (5 à 3 000 cps).

5

La formation d'une morphologie spécifique peut être contrôlée, de façon évidente par la nature des blocs, mais également par la masse globale du polymère, la relative longueur des blocs, la nature du solvant, la concentration en polymère, les additifs et la température.

10

La nature chimique respective des deux blocs ROD et COIL et en particulier leur incompatibilité favorisent la séparation de phase. La rigidité de l'un des deux blocs peut également favoriser cette séparation de phase.

15

Conventionnellement, la morphologie adoptée par de tels systèmes dépend du coefficient d'interaction de Flory-Huggins χ des différents blocs et donc de leur nature chimique, du degré de polymérisation et de la fraction volumique de chaque bloc. D'une manière générale, plus les chaînes sont longues, plus la séparation de phases est favorisée. Une différence de rigidité de chaînes entre ROD et COIL entraîne donc une augmentation du coefficient d'interaction χ et favorise donc la séparation de phases et la nanostructuration à l'état solide.

20

Les copolymères blocs ROD-COIL selon l'invention comportent au moins un bloc ROD auto-organisé et au moins un bloc COIL.

25

Au sens de la présente invention, par « bloc », on entend un enchaînement répétitif d'unités monomères, cette répétition étant au moins égale à 2 unités, notamment à 3 unités, en particulier au moins égale à 5 unités, voire au moins égale à 7 unités.

30

Les copolymères blocs ROD COIL de l'invention peuvent se présenter sous différentes architectures, à savoir di-blocs de type AB avec A qualifiant le bloc ROD et B le bloc COIL, triblocs de type ABA ou BAB, ABC ou multi blocs $(AB)_n$ ou $(ABC)_n$ avec C désignant un bloc ROD ou COIL de nature différente de A et B. Il peut également s'agir de polymères branchés dont le squelette est constitué de la séquence ROD, ou de polymères branchés dont les greffons sont des ROD, de polymères en étoile. En figure 1, sont

schématisés, à titre illustratif et non limitatif de l'invention plusieurs types de structures possibles pour les copolymères conformes à l'invention.

La masse globale en nombre des copolymères ROD-COIL selon l'invention varie d'une manière générale de 700 g/mol à 1 000 000 g/mol, en particulier de
5 1 000 g/mol à 800 000 g/mol et plus particulièrement de 2 000 g/mol à 500 000 g/mol.

Les copolymères selon l'invention peuvent comporter au moins une séquence réticulable. Selon une variante de l'invention, ils sont avantageusement mis en œuvre sous une forme non réticulée.

Les copolymères blocs ROD COIL s'avèrent particulièrement avantageux de
10 par leur propriétés mécaniques intéressantes à faible masse et donc de par leur faible viscosité comparativement à des polymères « conventionnels » qui nécessitent de posséder des poids moléculaires élevés pour obtenir les propriétés mécaniques nécessaires.

Qui plus est, ces copolymères blocs ROD-COIL s'avèrent parfaitement compatibles avec une application sous forme de spray. Ils sont donc particulièrement
15 avantageux à ce titre pour une exploitation dans le domaine capillaire.

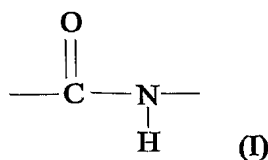
Enfin, lorsqu'ils possèdent un caractère amphiphile, ils peuvent être aisément véhiculés dans un milieu hydrosoluble ou liposoluble grâce à la séquence qui leur apporte la solubilité désirée.

20 **BLOC ROD**

Les blocs ROD selon l'invention présentent une persistance de trajectoire, c'est-à-dire une anisotropie orientationnelle qui implique un degré de liberté des chaînes limité.

La conformation pseudo rigide, voire rigide des blocs ROD est principalement
25 assurée par des interactions non covalentes imposant une direction à la chaîne et relevant, selon l'invention, de l'existence de liaisons hydrogènes non covalentes manifestées au niveau des atomes d'hydrogène des motifs peptidiques, présents dans les blocs ROD.

Au sens de la présente invention, un motif peptidique est constitué d'au moins une première molécule d'acide aminé liée par une liaison peptidique, encore appelée
30 liaison amide, à une seconde molécule d'acide aminé, identique ou différente. En d'autres termes, ces motifs se caractérisent par la présence dans leur structure d'au moins une liaison peptidique de formule (I) :



Les interactions de type liaisons hydrogène non covalentes générées par ces liaisons peptidiques, lorsque suffisantes en nombre et/ou placées stratégiquement, permettent de limiter de manière significative le nombre de possibilités d'arrangement dans l'espace des différents monomères, constituant le bloc ROD, les uns par rapport aux autres. Ainsi, la longueur moyenne de la chaîne tenant compte des différentes conformations possibles est plus grande : toutes les restrictions imposées à l'articulation libre des monomères, les uns par rapport aux autres, ont pour effet, en moyenne, d'étirer la chaîne et donc d'augmenter la distance moyenne entre les extrémités de chaîne figurée par $\langle R_0^2 \rangle_{\text{rod}}$ et pouvant satisfaire à la convention suivante :

$$\langle R_0^2 \rangle_{\text{rod}} = \text{CN} L^2 \text{ où}$$

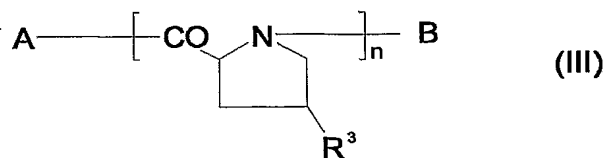
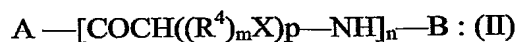
L représente la longueur d'un monomère,

C représente les restrictions imposées à la chaîne avec C supérieur à 1, notamment variant de 4 à 10, et

N représente le nombre de monomères constituant le bloc.

En associant ces blocs ROD à des blocs COIL, on introduit une importante asymétrie conformationnelle dans la même macromolécule. C'est cette conformation asymétrique qui favorise une incompatibilité et améliore donc les forces conductrices pour une séparation nanoscopique et donc un auto-assemblage des copolymères blocs ROD-COIL.

Selon une variante préférée de l'invention, la structure polymérique bloc ROD répond en tout ou partie à la formule générale (II) ou (III) comme suit :



dans lesquelles :

- n représente un nombre entier au moins égal à 3, en particulier variant de 5 à 1000, et notamment de 7 à 500
- 5 - m représente un nombre entier variant de 0 à 30
- p représente un nombre entier variant de 0 à 1
- X représente :
 - OR^1 , et en particulier OH,
 - NR^1R^2 , et en particulier NH_2
 - 10 - $COOR^1$, et en particulier COOH
 - $NH-C(NH)NR^1R^2$,
 - un hétérocycle, condensé ou non, pouvant comprendre 1 à 2 atomes d'azote et être insaturé, tel que par exemple un radical indole ou pyrole,
 - SR^1
 - 15 - $OCOR^1$,
 - $CONR^1R^2$,
 - $OCOOR^1$,
 - $CONR^1R^2$,
 - NR^1COR^2 ,
 - 20 - NR^1COOR^2 ,
 - $PO(OR^1)_2$,
 - SSR^1 ,
 - $SCOR^1$,
 - $SCOOR^1$, ou
 - 25 - SO_3H ,
 - R^1, R^2 et R^3 représentent indépendamment l'un de l'autre :
 - un atome d'hydrogène,
 - un groupement alkyle linéaire, en particulier en C_1 à C_{12} , notamment en C_2 à C_8 , ramifié, le cas échéant cyclique, ou
 - 30 • un groupement aromatique, notamment aryle, aralkyle, alkylaryle ou diaryle en C_1 à C_{30} , par exemple de type benzyle,

- R^4 représente un groupement divalent alkylène linéaire en particulier en C_1 à C_{12} , notamment en C_2 à C_8 , ramifié, le cas échéant cyclique, ou un groupement aromatique, notamment arylène, aralkylène ou alkylarylène ou diarylène en C_1 à C_{30} , par exemple de type benzylène,

5 avec R^4 , m et X pouvant avoir respectivement des significations différentes au sein de la formule générale (II),

- A représente une fonction hydroxyle ou dérivée ou figure la liaison établie avec une structure bloc COIL, ou encore figure une fonction capable d'amorcer la polymérisation du peptide, comme par exemple $R^1 NH-$, et

10 - B représente un atome d'hydrogène ou figure la liaison établie avec une structure bloc COIL,

- et leurs dérivés.

Sont ainsi définis selon les formules générales (II) et (III), des copolypeptides constitués de monomères généralement non identiques, répartis de façon statistiques ou
15 blocs, ou alternés dans la chaîne.

Au sens de la présente invention, lesdits groupements alkyle, aryle, aralkyle, alkylarylène, diarylène, comprennent le cas échéant un hétéroatome O, N, P ou S sous forme par exemple d'une fonction alcool, éther, amine, amide, ester ou acide, et les hydrogènes peuvent totalement ou en partie être substitués par des fluors.

20

Au sens de la présente invention, sont couverts sous le terme de « dérivés » les sels et leurs dérivés de substitution tels que par exemple les dérivés méthylé, éther, amide et ester.

Sous le terme « sels », on entend les espèces salifiées des amines ou acides. La
25 salification pouvant être réalisées par des sels minéraux ou organiques.

Dans le cas des acides, le neutralisant peut être une base minérale, telle que LiOH, NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, NH_4OH ou une base organique comme par exemple une alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire, telle que la butylamine ou la triéthylamine, Cette alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire peut comporter des atomes d'azote et/ou
30 oxygène, et donc comporter par exemple une fonction alcool, par exemple à l'image de l' amino-2-méthyl-2-propanol ou la triéthanolamine.

Dans le cas des amines, conviennent comme neutralisants les sels d'acides minéraux, tels que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, ou des sels d'acides organiques. Ces acides organiques peuvent comporter un ou plusieurs groupes acide carboxylique, sulfonique, ou phosphonique. Ainsi, il peut s'agir d'acides aliphatiques
5 linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par exemple sous la forme de groupes hydroxyles.

Un exemple d'acide à groupe alkyle est l'acide acétique CH_3COOH .

Un exemple de polyacide est l'acide téréphtalique.

10 Des exemples d'hydroxyacides sont l'acide citrique et l'acide tartrique.

Le cas échéant, les interactions de type liaisons hydrogènes non covalentes considérées selon l'invention peuvent être remplacées par des interactions d'autres types relevant d'une répulsion stérique, d'une coordination de type acide base de Lewis, d'interactions acide/base, d'interactions dipôles – dipôles, par exemple.

15 A titre illustratif des systèmes présentant une répulsion stérique, on peut tout particulièrement citer le poly(éthylsiloxane) et le poly(triphénylacrylate).

Les blocs ROD selon l'invention peuvent donc être uniquement constitués de motifs peptidiques tels que définis précédemment ou encore inclure dans leur structure des motifs de nature chimique différente capables d'initier un autre type d'interaction non
20 covalente que les liaisons hydrogène.

Conviennent plus particulièrement les polymères de formule (II) dans laquelle :

- m représente un nombre entier allant de 0 à 12,
- X représente un groupement choisi parmi $-\text{O R}^1$, $-\text{NR}^1\text{R}^2$, $-\text{COOR}^1$,
25 $-\text{NR}^1\text{COR}^2$, $-\text{CONR}^1\text{R}^2$, $-\text{NR}^1\text{COO R}^2$ ou $-\text{SR}^1$,

avec R^1 et R^2 représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle, isopropyle, phényle, benzyle, trifluorométhyle, $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ou $-(\text{CH}_2)_3\text{OH}$.

30 Plus particulièrement, la structure bloc ROD dérive de l'homopolymérisation ou copolymérisation d'un ou plusieurs acides aminés choisis dans le groupe consistant en les glycine, alanine, phénylalanine, valine, isoleucine, leucine, arginine, asparagine, acide

aspartique, cystéine, méthionine, glutamine, acide glutamique, histidine, lysine, sérine, thréonine, tryptophane, tyrosine, proline et leurs dérivés.

Le composé de formule générale (III) est notamment représentatif du motif homogène de type proline ou hydroxyproline et de ses dérivés de monosubstitution.

5

A titre illustratif et non limitatif des polymères bloc ROD conformes à l'invention, on peut notamment citer :

- la poly(L-leucine), la poly(L-valine), la poly(phénylalanine),
- la poly(L-lysine) et ses dérivés comme les poly(N-benzyloxycarbonyl-L-lysine) et poly(N-trifluoroacétyl-L-lysine), et leurs sels tels que les chlorhydrates
- le poly(acide L-Glutamique), et ses sels, tels que le sel de sodium, et ses dérivés comme les poly γ -alkylesters en C₁-C₃₀ de l'acide L-Glutamique tel que le poly(γ -méthyl-L-Glutamate) ou les poly γ - aryl esters en C₁-C₃₀ ou les poly γ -alkyls aryl esters en C₁-C₃₀ tel que le poly(γ -benzyl-L-Glutamate),
- la polyglutamine et ses dérivés comme les poly(N-hydroxyéthyl-L-glutamine et poly(N-hydroxypropyl-L-glutamine), et
- les copolymères polypeptidiques des monomères précédents du type poly(hydroxyéthyl-L-glutamine/leucine), la poly(hydroxyéthyl-L-glutamine/valine), poly(γ -benzyl-L-Glutamate/leucine), poly(γ -benzyl-L-Glutamate/D,Lphénylalanine), poly(γ -benzyl-L-Glutamate/cinnamylglutamate), poly (N-benzyloxycarbonyl-L-lysine/ γ -benzyl-L-Glutamate), leurs sels et dérivés.

10

15

20

Il est possible de contrôler le caractère hydrophile ou hydrodispersible d'un bloc ROD par la sélection des monomères le constituant.

25

Ainsi, les blocs ROD de type poly(acide-glutamique) et poly(L-lysine) et leurs sels présentent plus particulièrement un caractère hydrophile.

Selon une variante particulière de l'invention, la masse en nombre des blocs ROD varie de 200 g/mol à 1 000 000 g/mol, en particulier de 250 g/mol à 800 000 g/mol, et plus particulièrement de 250 g/mol à 500 000 g/mol.

30

Selon une variante particulière de l'invention, les blocs ROD sont présents à raison d'au moins 10 %, en particulier d'au moins 15 %, notamment d'au moins 30 %, et

en particulier d'au plus 90 %, notamment d'au plus 85 %, voire d'au plus 80 % en poids par rapport au poids total du copolymère.

Ce rapport peut être en particulier conditionné par la solubilité désirée. Ainsi si le bloc COIL est soluble dans le milieu souhaité alors que le ROD ne l'est pas, la proportion du premier type de bloc COIL peut être avantageusement ajustée à une valeur supérieure.

BLOC COIL

Par opposition aux blocs ROD décrits précédemment, un bloc COIL est constitué d'un homopolymère ou copolymère dont la chaîne a une conformation géométrique variable aléatoire. Les degrés de liberté des liaisons chimiques entre les monomères constituant la chaîne sont nettement plus nombreux dans le cas d'un bloc COIL que dans le cas d'un bloc ROD, ce qui engendre un nombre de conformations possibles nettement plus élevé.

Par opposition au bloc ROD, la distance moyenne entre les extrémités de chaîne dans le bloc COIL, à savoir $\langle R_0^2 \rangle_{\text{coil}}$ satisfait à la convention

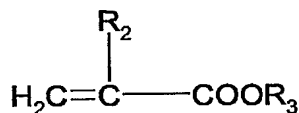
$$\langle R_0^2 \rangle_{\text{coil}} = N L^2$$

avec N et L tels que définis précédemment.

Les blocs COIL des copolymères ROD-COIL employés dans les compositions selon l'invention sont généralement composés d'homopolymères ou de copolymères radicalaires, dérivant de la polymérisation radicalaire de monomères éthyléniques, notamment vinyliques; et notamment comprenant au moins un groupement (méth)acrylique, (méth)acrylamide, allylique, ester d'alcool vinylique et/ou éther vinylique.

On peut notamment citer, parmi ces monomères, ceux répondant aux formules ci-après.

(i) les (méth)acrylates de formule :



dans laquelle

- R₂ est l'hydrogène ou méthyle (CH₃)
- et R₃ représente :

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- un groupe alkyle linéaire, cyclique ou ramifié, de 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes $-\text{Si}(\text{R}_4\text{R}_5\text{R}_6)$ et $-\text{Si}(\text{R}_4\text{R}_5)\text{O}$, dans lesquels R_4 , R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle,
 - notamment R_3 peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertiobutyle, hexyle, éthylhexyle notamment éthyl-2-hexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle, éthyl-2-perfluorooctyle; ou un groupe hydroxyalkyle en C_1 - C_4 tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy(C_{1-4}) alkyle(C_{1-4}) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
 - un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} , tel que le groupe isobornyle,
 - un groupe aryle en C_3 à C_{20} tel que le groupe phényle,
 - un groupe aralkyle en C_4 - C_{30} (groupe alkyle en C_1 à C_8) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle en C_1 à C_4), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

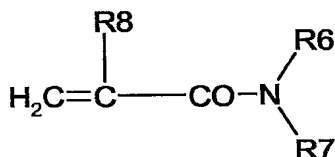
lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C_1 à C_4 , linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi $-\text{OH}$, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes $-\text{Si}(\text{R}_4\text{R}_5\text{R}_6)$ et $-\text{Si}(\text{R}_4\text{R}_5)\text{O}$, dans lesquels R_4 , R_5 et R_6 ,

identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle,

- 5 - un groupe $-(OC_2H_4)_m-OR''$, avec $m = 5$ à 300 et $R'' = H$ ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple $-(OC_2H_4)_m-OH$, $-(OC_2H_4)_m$ -méthyle ou $-(OC_2H_4)_m$ -bénényle; un groupe $-(OC_3H_6)_m-OR''$, avec $m = 5$ à 300 et $R'' = H$ ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple $-(OC_3H_6)_m-OH$; ou bien un mélange statistique ou bloc de groupes $(OC_2H_4)_m$ et $(OC_3H_6)_m$.

(ii) les (méth)acrylamides de formule :

10



dans laquelle

- R₈ désigne H ou méthyle;
- et R₇ et R₆ identiques ou différents représentent :
- 15 - un atome d'hydrogène; ou
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R₄R₅R₆) et -Si (R₄R₅)O, dans lesquels R₄, R₅ et R₆, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;
- 20 - notamment R₃ peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertiobutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle, éthyl-2-perfluorooctyle; ou un groupe hydroxyalkyle en C₁₋₄ tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C₁₋₄) alkyle (C₁₋₄) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
- 25
- 30

- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,
 - un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,
 - un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
 - 5 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle en C1-C4), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- 10 lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C1-4, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement
- 15 substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R₄R₅R₆) et -Si (R₄R₅)O, dans lesquels R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle;
- un groupe -(OC₂H₄)_m-OR'', avec m = 5 à 300 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple ^{xy}-(OC₂H₄)_m-OH, -(OC₂H₄)_m-méthyle ou -(OC₂H₄)_m-bénényle; un groupe -(OC₃H₆)_m-OR'', avec m = 5 à 300 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple -(OC₃H₆)_m-OH ; ou bien un mélange statistique ou bloc de groupes (OC₂H₄)_m et (OC₃H₆)_m.

25 Des exemples de monomères (méth)acrylamide sont le(méth)acrylamide, le N-éthyl(méth)acrylamide, le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthyl(méth)acrylamide, le N,N-dibutylacrylamide, le N-octylacrylamide, le N-dodécylacrylamide, le N-undécylacrylamide, et le N-(2-hydroxypropylméthacrylamide).

30

(iii) les composés vinyliques de formule : CH₂ = CH-R₉,
dans laquelle

- R₉ est un groupe hydroxyle; un halogène (Cl ou F); un groupe NH₂; un groupe acétamide (NHCOCH₃); ou encore R₉ est choisi parmi :

- 5 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R₄R₅R₆) et -Si (R₄R₅)O, dans lesquels R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un

10 groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle,
 - un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂ tel que isobornyle, cyclohexane,
 - un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que phényle,
 - un groupe arylealkyle ou alkylaryle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényléthyle ou benzyle,
 - 15 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non, tels que la N-vinylpyrrolidone et la N-vinylcaprolactame,
 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que

20 furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes

25 choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les groupes -Si (R₄R₅R₆) et -Si (R₄R₅)O, dans lesquels R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle.

30 Des exemples de monomères vinyliques sont le vinylcyclohexane, et le styrène, la N-vinylpyrrolidone et la N-vinylcaprolactame.

(iv) les éthers de vinyle de formule $R_6O-CH=CH_2$ ou les esters de vinyle de formule : $R_6-C(O)O-CH=CH_2$ dans lesquelles

- 5 - R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 22 atomes, un groupe alkyle cyclique comportant de 3 à 12 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe aryle en C3-C20 ou arallyle en C4-C30.

Des exemples d'esters de vinyle sont l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'éthylhexanoate de vinyle, le néononanoate de vinyle et le néododécanoate de vinyle.

- 10 Parmi les éthers de vinyle, on peut citer le vinylméthyléther, le vinyléthyléther et le vinylisobutyléther.

(v) les composés allyliques de formule :

- 15 $CH_2 = CH-CH_2-R_9$ ou $CH_2 = C(CH_3)-CH_2-R_9$ dans lesquelles R_9 a la même signification que ci-dessus.

On peut notamment citer l'allylméthyléther, le 3-allyloxy-1,2-propanediol ($CH_2=CHCH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$) et le 2-allyloxyéthanol ($CH_2=CHCH_2OC_2H_4OH$).

- 20 (vi) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, ou anhydride, comme par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, l'acide acrylamidopropanesulfonique; et les sels de ceux ci;

25

- Parmi les sels, on peut citer ceux obtenus par neutralisation des groupements acides à l'aide de base minérales telles que LiOH, NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, NH_4OH ou $Zn(OH)_2$; ou par une base organique telle qu'une alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire, notamment la triéthylamine ou la butylamine. Cette alkylamine primaire, 30 secondaire ou tertiaire peut comporter un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène et peut donc comporter par exemple une ou plusieurs fonctions alcool; on peut notamment

citer l'amino-2-méthyl-2-propanol, la triéthanolamine et la diméthylamino-2-propanol. On peut encore citer la lysine ou la 3-(diméthylamino)-propylamine.

On peut également citer les sels d'acides minéraux, tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide phosphorique, l'acide borique. On peut aussi citer les sels d'acides organiques, qui peuvent comporter un ou plusieurs groupes acide carboxylique, sulfonique, ou phosphonique. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par exemple sous la forme de groupes hydroxyle. On peut notamment citer l'acide propionique, l'acide acétique, l'acide téréphtalique, l'acide citrique et l'acide tartrique.

Ainsi conviennent à l'invention les copolymères vinyliques/(méth)acrylates, vinyliques/(méth)acrylamides, vinyliques/(méth)acrylates/(méth)acrylamides, oléfiniques/vinyliques et les (méth)acrylates /(méth)acrylamides ainsi que les (méth)acrylates / (méth)acrylates.

A titre illustratif de ces polymères, on peut plus particulièrement citer les homopolymères de (méth)acrylate de polyoxyde d'éthylène, de (méth)acrylate de stéaryle, de (méth)acrylate de lauryle, de (méth)acrylate de butyle, de (méth)acrylate d'éthylhexyle, d'acide crotonique, d'acide (méth)acrylique, d'anhydride maléique, d'acide styrène sulfonique, de diméthyldiallylamine, de (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, de (méth)acrylamide de diméthylaminopropyl et leurs sels.

On peut également citer les copolymères à base d'acétate de vinyle, de styrène, de vinylpyrrolidone, de vinylcaprolactame, de (méth)acrylate de polyoxyde d'éthylène, de (méth)acrylate de stéaryle, de (méth)acrylate de lauryle, de laurate de vinyle, de (méth)acrylate de butyle, de (méth)acrylate d'éthylhexyle, d'acide crotonique, d'acide (méth)acrylique, d'anhydride maléique, d'acide styrène sulfonique, de diméthyldiallylamine, de vinylpyridine, de (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, de (méth)acrylamide de diméthylaminopropyle et leurs sels.

Plus particulièrement, on peut citer les copolymères d'acide acrylique/acrylate de butyle ; les copolymères d'acrylate de diméthylaminoéthyle / (méth)acrylate de

méthyle ; les copolymères de méthacrylate de diméthylaminoéthyle / (méth)acrylate de méthyle ; les copolymères d'acide (méth)acrylique / acrylate de butyle ; les copolymères d'acide méthacrylique/méthacrylate de polyoxyde d'éthylène ; les copolymères de méthacrylate de polyoxyde d'éthylène / acrylate de méthyle.

5

Les blocs COIL des polymères employés dans les compositions selon l'invention peuvent également être composés de :

- polycondensats de polyuréthane et/ou de polyurées, de polyesters aliphatiques, de polyamides aliphatiques ou leurs copolymères, comme par exemple les
10 polycondensats : poly(uréthane/urée) et poly(ester/amide),
- polymères obtenus par ouverture de cycle choisis parmi les polyéthers de type polyoxyde d'éthylène, polyoxyde de propylène et leurs copolymères, les polylactides, les polyesters comme la polycaprolactone ; et les polyoxazolines tels que la poly(2-méthylloxazoline), ou la poly(2-éthylloxazoline),
- 15 - homopolymères de siloxane, tels que par exemple polydiméthylsiloxane (PDMS), polyméthylphénylsiloxane et polyméthyllaurylsiloxane,
- polymères obtenus par métathèse comme le poly(norbornène) et ses copolymères,
- polymères obtenus par polymérisation cationique tels que les
20 polyvinylalkyléthers comme par exemple les polyvinylméthyléthers,
- les copolymères des différents types de polymères précités,
- les copolymères des différents types de polymères précités avec d'autres polymères, comme par exemple les polysiloxane/ polyoxyde d'éthylène, et
- leurs sels et leurs dérivés.

25

Ces polymères peuvent, le cas échéant, être fonctionnalisés de manière à leur conférer un caractère soluble ou dispersible notamment dans le solvant dans lequel ils sont destinés à être formulés, comme par exemple l'eau et/ou l'éthanol, ou les huiles carbonées, esters, fluorées, silicones.

30

Au sens de l'invention, un polymère est dit soluble s'il forme une solution liquide, et qualifié de dispersible si à 5 % en poids dans le solvant considéré à 25 °C, il forme une suspension stable de fines particules généralement sphériques.

Conviennent tout particulièrement à l'invention, à titre de bloc COIL, les blocs solubles ou dispersibles dans l'eau et/ou l'éthanol et pouvant comporter des motifs anioniques, cationiques et/ou non ioniques hydrophiles. Les polymères comportant des groupes anioniques ou cationiques peuvent être mis en œuvre sous une forme neutralisée ou non.

La neutralisation des groupes anioniques peut être effectuée par une base minérale, telle que LiOH, NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH ou une base organique telle que définie précédemment.

La neutralisation des groupes cationiques peut être effectuée par un acide tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que définis précédemment.

Les groupes cationiques peuvent être quaternisés par des composés à halogène mobile tels que des chlorures ou des bromures d'alkyles en C_1 - C_{12} et notamment le bromure de méthyle ou le chlorure d'éthyle, par le chloroacétate de sodium ou par des sulfones cycliques, par exemple la propanesulfone.

A titre représentatif des polymères comportant des motifs non ioniques, on peut notamment citer les polymères à base d'oxyde d'éthylène, de méthyloxazoline, d'éthyloxazoline, de vinylpyrrolidone, de vinylcaprolactame et de (méth)acrylate de polyoxyde d'éthylène,

Comme polymères anioniques, on peut plus particulièrement citer les homopolymères ou copolymères éthyléniques à base d'acide crotonique, d'acide (méth)acrylique, d'anhydride maléique, d'acide styrène sulfonique, les polyesters aliphatiques sulfoniques, les polyamides aliphatiques sulfoniques et leurs sels.

Comme polymères cationiques, on peut plus particulièrement citer les homopolymères ou copolymères éthyléniques à base de diméthyldiallylamine, de vinylpyridine, de (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, de diméthylaminopropyl(méth)acrylamide, les polyesters aliphatiques amine tertiaires, les polyamides aliphatiques amine tertiaires et leurs sels.

Conviennent également à l'invention, des copolymères COIL liposolubles.

A titre représentatif des polymères non hydrosolubles et liposolubles formant le bloc COIL, on peut citer :

- les polydiméthylsiloxanes (PDMS) et copolymères à base de phényle(polyméthylphénylsiloxane), et/ou de fluorés qui sont solubles dans les silicones ou dérivées ;
- les polybutadiènes, hydrogénés ou non, polyisobutylènes, et les copolymères (éthylène-/butylène) solubles dans les huiles minérales,
- les polyesters alkydes à chaînes carbonées en C₆ à C₃₀,
- les polyamides à chaînes carbonées en C₆ à C₃₀,
- les polymères vinyliques à base de laurate de vinyle,
- les poly(méth)acrylates à base de (méth)acrylate de stéaryle, de (méth)acrylate d'isobornyle, de (méth)acrylate cyclohexane, de (méth)acrylate de butyle, de (méth)acrylate d'éthylhexyle et/ou (méth)acrylate de béhényle.

Dans les copolymères selon l'invention, la masse en nombre du ou des bloc(s) du COIL peut varier de 300 g/mol à 1 000 000 g/mol, en particulier de 500 g/mol à 800 000 g/mol et plus particulièrement de 500 g/mol à 500 000 g/mol.

SYNTHESE DES COPOLYMERES BLOCS ROD-COIL

Les polymères blocs ROD-COIL selon l'invention peuvent être obtenus par différentes voies de synthèse.

Il peut s'agir d'une réaction entre les deux précurseurs ROD et COIL préformés qui implique la réaction par condensation entre une extrémité fonctionnelle d'un bloc ROD et une extrémité fonctionnelle d'un bloc COIL. Il peut notamment s'agir d'une réaction d'éthérification, de (trans)estérification, de (trans)amidification, d'une formation de liaisons uréthanes, urées, de liaisons C-C, C=C, C≡C ou imine.

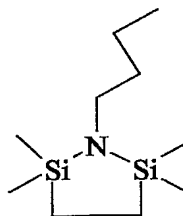
En ce qui concerne la préparation des blocs ROD conformes à l'invention, la technique de synthèse la plus employée pour obtenir des homo-polypeptides, mais également pour les co-polypeptides, consiste à réaliser l'ouverture de l'α-amino acide N-carboxyanhydride (NCA) correspondant en présence d'un nucléophile, tel qu'une amine primaire ou d'une base forte, comme un alkoxyde de sodium. Cette technique est notamment décrite dans B. Gallot Prog. Polym. Sci., 1035, 21, 1996 et T. J. Deming Macromol. 2970, 35, 2002. Certains métaux de transition peuvent également être utilisés

pour réaliser la polymérisation contrôlée de NCA comme décrit dans la demande WO 01/94379.

En ce qui concerne la synthèse des blocs COIL, on pourra notamment se rapporter au document « chimie et physicochimie des polymères » Ed Dunod 2002.

- 5 Selon une autre variante, la formation d'un des deux blocs constituant le copolymère bloc ROD-COIL peut être réalisé *in situ* en présence de l'autre bloc déjà constitué. Par exemple, si le bloc COIL est un polymère pouvant être obtenu par voie radicalaire, il suffit de fonctionnaliser l'une des extrémités du bloc ROD par une fonction capable d'amorcer la polymérisation radicalaire contrôlée des monomères considérés pour
10 le bloc COIL. De même, la formation du bloc ROD peut s'effectuer *in situ* en présence d'un bloc COIL et sur une fonction réactive de ce bloc.

- Ainsi, lorsque le bloc COIL est un copolymère dérivant de la polymérisation de monomères comprenant des motifs éthyléniques, il peut être obtenu par polymérisation anionique et la fonctionnalisation peut être réalisée par piégeage de l'anion actif par une
15 molécule du type :



- de façon à générer à l'extrémité de la chaîne une fonction amine protégée qui par suite
20 d'une déprotection sera capable d'amorcer la polymérisation du N carboxyanhydride.

- Il en est de même si le copolymère dérive de la polymérisation radicalaire. Alors la fonction amine est apportée sur la chaîne via l'amorceur d'une polymérisation radicalaire dite contrôlée. Il peut s'agir par exemple de : $\text{H}_2\text{N-phenyl-OC(O)C(CH}_3\text{)(CH}_3\text{)Br}$. La fonction Br est capable d'amorcer la polymérisation des
25 monomères radicalaires par la méthode dite ATRP.

Selon la fonctionnalité des précurseurs et la répartition des fonctions, il peut être obtenu des diblocs, triblocs, multiblocs, des polymères branchés ou des étoiles.

A titre illustratif des copolymères blocs ROD-COIL selon l'invention, on peut tout particulièrement citer :

- des diblocs ROD-bloc-COIL (encore abrégé ROD-b-COIL) comme par exemple les polyoxyde d'éthylène -b- poly (gamma Benzyl L-glutamate); poly(N-benzyloxycarbonyl-L-lysine)-b- polyoxyde d'éthylène ; polyoxyde d'éthylène -b- poly gamma acide L-glutamique, poly(L-lactide-b-poly (gamma Benzyl L-glutamate) ; polyoxyde d'éthylène -b- poly (gamma Benzyl L-glutamate), poly (gamma Benzyl Lysine)-b-polystyrène, les polydiméthylsiloxane -b-poly(L-acide glutamique) ; polyacide acrylique-b-poly(L-acide glutamique) ; polyester sulfonique-b-poly(L-acide glutamique), poly(gamma methyl-Lglutamate)-b-polyuréthane, polyéthylène imine-b- poly(L-phénylalanine) ; polyméthylloxazoline-b-poly(L-phénylalanine) ; polycaprolactone-b-poly (L-alanine) ; polycaprolactone-b-polyglycine ; polybutadiène-b-poly(L-acide glutamique), polydiméthylsiloxane-b- poly(Benzyl-Glutamate) ; poly(N-benzyloxycarbonyl-L-lysine)-b- poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène) ; poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène)-b- poly gamma acide L-glutamique, poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène)-b- poly (gamma Benzyl L-glutamate) et leurs sels,
- des triblocs COIL-bloc-ROD-bloc-COIL ou ROD-b-COIL-b-ROD comme par exemple les poly (gamma Benzyl L-glutamate)-b-polystyrène -b- poly (gamma Benzyl L-glutamate) ; poly(L-acide glutamique) -b-polybutadiène-b-poly(L-acide glutamique) ; poly(L-acide glutamique)-b-polydiméthylsiloxane-b- poly(L-acide glutamique) ; poly (gamma Benzyl L-glutamate)-b- poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène)-b- poly (gamma Benzyl L-glutamate) ; poly(Benzyl-Glutamate) -b-polydiméthylsiloxane-b- poly(Benzyl-Glutamate) ; poly(L-acide glutamique) -b-polyacide acrylique-b-poly(L-acide glutamique) ; poly(L-acide glutamique) -b-polyester sulfonique-b-poly(L-acide glutamique), poly(gamma methyl-Lglutamate)-b-polyuréthane-b- poly(gamma methyl-Lglutamate ; poly(L-phénylalanine)-b-polyéthylène imine-b- poly(L-phénylalanine) ; poly(L-phénylalanine) -b-polyméthylloxazoline-b-poly(L-phénylalanine) ; poly(L-alanine)-b- polycaprolactone-b-poly (L-alanine) ; polyglycine-b-polycaprolactone-b-polyglycine ; poly(L-valine)-b-poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène)-b-poly(L-valine) et leurs sels,

Comme précisé précédemment certains des copolymères ROD-COIL convenant à l'invention, constituent en tant que tels un aspect de l'invention.

Plus particulièrement ces copolymères sont tels que définis en revendications 35.

5 Leur(s) segment(s) ROD satisfont à la définition précitée quant à leur(s) segment(s) COIL ils sont composés de :

- homo ou copolymères radicalaires dérivant de la polymérisation radicalaire d'au moins un monomère éthylénique du type butadiène, ou (méth)acrylique, (méth)acrylamide, allylique, ester d'alcool vinylique ou éther vinylique.

10 - polycondensats de polyuréthane et/ou de polyurées, de polyesters aliphatiques, de polyamides aliphatiques ou leurs copolymères, comme par exemple les polycondensats : poly(uréthane/urée) et poly(ester/amide),

15 - polymères obtenus par ouverture de cycle choisis parmi les polyesters comme la polycaprolactone ; et les polyoxazolines tels que la poly(2-méthylloxazoline), ou la poly(2-éthylloxazoline),

- homopolymères de siloxane, tels que par exemple polydiméthylsiloxane (PDMS), et polyméthylphénylsiloxane ou polyméthyllaurylsiloxane,

- polymères obtenus par métathèse comme le poly(norbornène) et ses copolymères,

20 - copolymères comprenant des monomères obtenus par polymérisation cationique tels que les polyvinylalkyléthers comme par exemple les polyvinylméthyléthers,

- les copolymères des différents types de polymères précités comme par exemple les poly(uréthane siloxane),

25 - les copolymères des différents types de polymères précités avec d'autres copolymères comme par exemple les copolymères polysiloxane/ polyoxyde d'éthylène, et

- leurs sels et dérivés.

Les segments ROD sont plus particulièrement tels que définis précédemment.

A titre représentatif et non limitatif des polymères blocs ROD-COIL selon l'invention, on peut plus particulièrement citer ceux choisis parmi :

30 - les diblocs ROD-bloc-COIL comme les poly(N-benzoyloxycarbonyl-L-lysine)-b- polyoxyde d'éthylène ; polyoxyde d'éthylène -b- poly gamma acide L-glutamique ; PolyL-lactide-b-poly (gamma Benzyl L-glutamate) ; polyoxyde d'éthylène -

- b- poly (gamma Benzyl L-glutamate), poly (gamma Benzyl Lysine)-b-polystyrène, polydiméthylsiloxane -b-poly(L-acide glutamique) ; polyacide acrylique-b-poly(L-acide glutamique) ; polyester sulfonique-b-poly(L-acide glutamique), poly(gamma methyl-Lglutamate)-b-polyuréthane polyéthylène imine-b- poly(L-phénylalanine) ;
- 5 polyméthyxazoline-b-poly(L-phénylalanine) ; polycaprolactone-b-poly (L-alanine) ; polycaprolactone-b-polyglycine ; polybutadiène-b-poly(L-acide glutamique) polydiméthylsiloxane-b- poly(Benzyl-Glutamate) ; poly(N-benzyloxycarbonyl-L-lysine)-b- poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène) ; poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène)-b- poly gamma acide L-glutamique, poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène)-b- poly (gamma Benzyl L-glutamate), et leurs sels,
- 10 - des triblocs COIL-bloc-ROD-bloc-COIL ou ROD-b-COIL-b-ROD comme les poly (gamma Benzyl L-glutamate)-b-polyoxyde de propylène -b- poly (gamma Benzyl L-glutamate) ; poly (gamma Benzyl L-glutamate)-b-polystyrène -b- poly (gamma Benzyl L-glutamate) ; poly(L-acide glutamique) -b-polybutadiène-b-poly(L-acide glutamique) ;
- 15 poly(L-acide glutamique)-b-polydiméthylsiloxane-b- poly(L-acide glutamique), poly(L-acide glutamique)-b-polydiméthylsiloxane-b- poly(L-acide glutamique) poly (gamma Benzyl L-glutamate)-b- poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène)-b- poly (gamma Benzyl L-glutamate) ; poly(Benzyl-Glutamate) -b-polydiméthylsiloxane-b- poly(Benzyl-Glutamate) ; poly(L-acide glutamique) -b-polyacide acrylique-b-poly(L-acide glutamique) ;
- 20 poly(L-acide glutamique) -b-polyester sulfonique-b-poly(L-acide glutamique), poly(gamma methyl-Lglutamate)-b-polyuréthane-b- poly(gamma methyl-Lglutamate ; poly(L-phénylalanine)-b-polyéthylène imine-b- poly(L-phénylalanine) ; poly(L-phénylalanine) -b-polyméthyxazoline-b-poly(L-phénylalanine) ; poly(L-alanine)-b- polycaprolactone-b-poly (L-alanine) ; polyglycine-b-polycaprolactone-b-polyglycine ;
- 25 poly(L-valine)-b-poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène)-b-poly(L-valine) et leurs sels.

APPLICATION DES POLYMERES BLOCS ROD-COIL

- Comme précisé précédemment, les polymères blocs ROD-COIL selon
- 30 l'invention sont particulièrement intéressants pour leur aptitude à conduire à des systèmes tridimensionnels nanostructurés en solution ou en masse. Leurs intéressantes propriétés

mécaniques qui se manifestent pour une viscosité réduite sont également particulièrement avantageuses.

Ils peuvent être utilisés pour leur propriété d'adsorption aux interfaces et en particulier pour leurs qualités tensioactives et/ou en tant que véhicule pour l'encapsulation d'actifs.

Ces systèmes peuvent présenter également des qualités rhéologiques intéressantes, et en particulier accroître la viscosité de la formulation les contenant.

Ils peuvent également être mis à profit pour leurs propriétés filmogènes, ou en tant qu'additifs pour les renforts de matrices organiques ou minérales.

Dans les compositions cosmétiques selon l'invention, les copolymères blocs ROD-COIL sont mis en œuvre à des concentrations compatibles avec un auto-assemblage sous la forme d'une nanostructure. Ces concentrations sont généralement des concentrations supérieures à la concentration micellaire critique ou à la concentration vésiculaire critique. Ces concentrations micellaires critiques ou vésiculaires critiques caractérisent les concentrations au-dessous desquelles le copolymère existe à titre de molécule individuelle ou de chaîne dans la solution et au-dessus de laquelle il y existe à titre d'espèce agrégée. Ces valeurs de concentration critique varient entre 10^{-9} mol / l et 10^{-4} mol/l.

Conviennent tout particulièrement les concentrations de copolymères variant de 0,5 % en poids à 90 % en poids, en particulier de 0,7 % en poids à 85 % en poids, et plus particulièrement de 0,8 % à 75 % en poids de copolymère(s) par rapport au poids total de la composition.

MILIEU PHYSIOLOGIQUEMENT ACCEPTABLE

Par « milieu physiologiquement acceptable », on désigne un milieu non toxique et susceptible d'être appliqué sur la peau, les lèvres ou les phanères d'êtres humains. Le milieu physiologiquement acceptable est généralement adapté à la nature du support sur lequel doit être appliquée la composition ainsi qu'à l'aspect sous lequel la composition est destinée à être conditionnée, en l'espèce fluide ou non fluide à la température ambiante et sous pression atmosphérique.

PHASE AQUEUSE

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un milieu aqueux, constituant une phase aqueuse, qui peut former la phase continue de la composition.

La phase aqueuse peut être constituée essentiellement d'eau.

Elle peut également comprendre un mélange d'eau et de solvant organique miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C) comme les monoalcools inférieurs ayant de 2 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, le tertio-butanol et le n-butanol, et les alkylèneglycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, et les cétones en C₃-C₄.

La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant organique miscible à l'eau) peut être présente, à une teneur allant de 1 à 95 % en poids, notamment allant de 3 à 80 % en poids, et en particulier allant de 5 à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Un tel milieu peut également comprendre au moins une huile volatile telle que définie ci-après.

SOLVANTS ORGANIQUES

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un milieu solvant organique constituant une phase organique, composé d'au moins un solvant organique volatil à température ambiante. Ces solvants organiques sont plus particulièrement considérés lorsque la composition cosmétique est destinée à une application sur les ongles.

Comme solvant organique volatil ou non à température ambiante, on peut citer :

- les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ;
- les alcools liquides à température ambiante tels que l'éthanol, l'isopropanol, le butanol, le diacétone alcool, le 2-butoxyéthanol, le cyclohexanol ;
- les glycols liquides à température ambiante tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le pentylène glycol, le glycérol ;
- les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ;

- les esters à chaînes courtes (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'aryle, l'acétate d'isopentyle ;

- 5 - les alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, l'octane, le dodécane, le cyclohexane, l'isododécane ;
- leurs mélanges.

10 La composition selon l'invention peut également contenir une ou plusieurs huiles de silicones, généralement en faible quantité, c'est-à-dire pouvant être inférieure à 10 % en poids de la phase solvant. Il peut notamment s'agir d'huiles volatiles ou non telles que diméthicone, phényldiméthicone, alkyldiméthicone, diméthicone, diméthicone copolyol ou cyclométhicone.

 Les composés organiques précités peuvent être présents à raison de 0,5 à 99 % en poids par rapport au poids total de la composition.

15 Lorsque le milieu physiologiquement acceptable comprend une quantité significative en phase organique, celle-ci peut être présente à raison de 30 à 99 % en poids et notamment de 60 à 90 % en poids par rapport au poids total de la composition.

PHASE GRASSE

20 La composition, notamment lorsqu'elle est destinée à être appliquée sur les lèvres et la peau, peut comporter au moins une phase grasse et notamment au moins un corps gras liquide à température ambiante (25°C) et à pression atmosphérique et/ou au moins un corps gras solide à température ambiante et à pression atmosphérique tel que les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. La phase grasse peut en outre contenir des agents gélifiants et structurants d'huiles de nature organique et/ou des solvants organiques lipophiles.

25

 La composition peut posséder par exemple une phase grasse continue, pouvant contenir moins de 5% d'eau, notamment moins de 1% d'eau par rapport à son poids total et en particulier peut être sous forme anhydre.

30 La phase grasse de la composition selon l'invention peut notamment comprendre, à titre de corps gras liquide, au moins une huile volatile ou non volatile ou un de leurs mélanges.

Par « huile volatile », on entend au sens de l'invention toute huile susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Les huiles volatiles de l'invention sont des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à 5 température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de 0,01 à 300 mm de Hg (1,33 Pa à 40.000 Pa) et de préférence supérieure à 0,3 mm de Hg (30 Pa).

Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur la peau à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 0,01 mm de Hg (1,33 Pa).

10 Ces huiles volatiles ou non volatiles peuvent être des huiles hydrocarbonées notamment d'origine végétales, des huiles siliconées, ou leurs mélanges. On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore.

Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles 15 hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment les alcanes ramifiés en C₈-C₁₆ comme les isoalcanes en C₈-C₁₆ d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars® ou de Permetyls®, les esters ramifiés en C₈-C₁₆ tels que le néopentanoate d'iso-hexyle, et 20 leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt® par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées.

Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant 25 une viscosité ≤ 8 centistokes (8×10^{-6} m²/s), et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl 30 trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

L'huile volatile peut être présente dans la composition selon l'invention à une teneur allant de 0,1 à 98 % en poids, notamment de 1 à 65 % en poids, et en particulier de 2 à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les huiles non volatiles peuvent notamment être choisies parmi les huiles hydrocarbonées le cas échéant fluorées et/ou les huiles siliconées non volatiles.

Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale,
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C₄ à C₂₄, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; le beurre de karité ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810[®], 812[®] et 818[®] par la société Dynamit Nobel,
- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane et leurs mélanges,
- les esters de synthèse comme les huiles de formule R¹COOR² dans laquelle R¹ représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R² représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que R¹ + R² soit ≥ 10, comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, les benzoates d'alcools en C₁₂ à C₁₅, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, des heptanoates, octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; les esters de polyols et les esters du pentaérythritol,

- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, et le 2-undécylpentadécanol,

- 5 - les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et leurs mélanges.

Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy pendants et/ou en
10 bouts de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxo diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, et les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates.

Les huiles non volatiles peuvent être présentes dans la composition selon
15 l'invention en une teneur allant de 0,01 à 90 % en poids, notamment de 0,1 % à 85% en poids, et en particulier de 1 % à 70 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Plus généralement, le corps gras liquide à température ambiante et à pression
20 atmosphérique peut être présent à raison de 0,01 à 90 % en poids et notamment de 0,1 à 85 % en poids, par rapport au poids de la phase grasse.

En ce qui concerne le corps gras solide à température ambiante et à pression atmosphérique, il peut être choisi parmi les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ce corps gras solide peut être présent à raison de 0,01 à 50 %, notamment
25 de 0,1 à 40 % et en particulier de 0,2 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Ainsi, la composition selon l'invention peut comprendre au moins un composé gras pâteux à température ambiante.

Par "corps gras pâteux" au sens de l'invention, on entend des corps gras ayant
30 un point de fusion allant de 20 à 55 °C, en particulier 25 à 45°C et/ou une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), en particulier 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV ou Rhéomat 80, équipé d'un mobile tournant à 60 Hz. L'homme du métier peut choisir

le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure du composé pâteux testé.

Plus particulièrement, ces corps gras peuvent être des composés hydrocarbonés, éventuellement de type polymérique ; ils peuvent également être choisis parmi les composés siliconés; ils peuvent aussi se présenter sous forme d'un mélange de composés hydrocarbonés et/ou siliconés. Dans le cas d'un mélange de différents corps gras pâteux, on utilise de préférence les composés pâteux hydrocarbonés (contenant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement des groupements ester), en proportion majoritaire.

Parmi les composés pâteux susceptibles d'être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les lanolines et les dérivés de lanoline comme les lanolines acétylées, les lanolines oxypropylénées ou le lanolate d'isopropyle, ayant une viscosité de 18 à 21 Pa.s, de préférence 19 à 20,5 Pa.s, et/ou un point de fusion de 30 à 55°C et leurs mélanges. On peut également utiliser des esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant 20 à 65 atomes de carbone (point de fusion de l'ordre de 20 à 35°C et/ou viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s) comme le citrate de tri-isostéaryle ou de cétyle ; le propionate d'arachidyle ; le polylaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale tels que les huiles végétales hydrogénées, les polyesters visqueux et leurs mélanges. Comme triglycéride d'origine végétale, on peut utiliser les dérivés d'huile de ricin hydrogénée, tels que le « THIXINR[®] » de Rheox.

On peut aussi citer les corps gras pâteux siliconés tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) de hauts poids moléculaires et en particulier ceux ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et un point de fusion de 20-55°C, comme les stéaryl diméthicones notamment ceux vendus par la société Dow Corning sous les noms commerciaux de DC2503[®] et DC25514[®] et leurs mélanges.

Le corps gras pâteux peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 à 50% en poids, notamment allant de 0,1 à 45 % en poids, et en particulier allant de 0,2 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre une cire. La cire peut être solide à température ambiante (25°C), à changement d'état solide/liquide

réversible, ayant une température de fusion supérieure à 30°C pouvant aller jusqu'à 200°C, une dureté supérieure à 0,5MPa et présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope. Elle peut être hydrocarbonée, fluorée et/ou siliconée et être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. Elle peut être choisie par exemple parmi la cire d'abeille, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, les cires de paraffine, l'huile de ricin
5 d'abeille, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, les cires de paraffine, l'huile de ricin hydrogénée, les cires de silicone, et les cires microcristallines et leurs mélanges.

En particulier, la cire peut être présente sous forme d'émulsion cire(s)-dans-eau.

La cire peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur
10 allant de 0,01 à 50 % en poids, en particulier de 0,1 à 30 % en poids, et notamment de 0,2 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

AGENTS TENSIOACTIFS

La composition selon l'invention peut en outre contenir des agents tensioactifs
15 émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 0,1 à 30 % en poids, et mieux de 5 à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques, cationiques, amphotères ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTTMER », volume 22, p.333-432,
20 3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis parmi

- 25
- les tensioactifs non-ioniques tels que les acides gras et les alcools gras,
 - et/ou les tensioactifs anioniques.

PHASE PARTICULAIRE

La composition de l'invention, peut en outre comprendre une phase particulière
30 additionnelle pouvant être présente à raison de 0,01 à 40 % en poids, notamment de 0,01 à 30 % en poids et en particulier de 0,05 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Elle peut notamment comprendre au moins un pigment et/ou au moins une nacre et/ou au moins une charge complémentaires utilisés dans les compositions cosmétiques.

5 Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans la phase hydrophile liquide, destinées à colorer et/ou opacifier la composition. Par charges, il faut comprendre des particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires. Par nacres, il faut comprendre des particules irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

10 Les pigments peuvent être présents dans la composition à raison de 0,01 à 25 % en poids, en particulier de 0,01 à 15 % en poids, et notamment de 0,02 à 5 % en poids par rapport au poids de la composition.

Comme pigments minéraux utilisables dans l'invention, on peut citer les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, le violet de manganèse, le bleu outremer et l'hydrate de chrome. Parmi les pigments organiques utilisables dans l'invention, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium ou encore les dicéto pyrrolopyrrole (DPP) décrits dans les documents EP-A-542669, EP-A-787730, EP-A-787731 et WO-A- 96/08537. La quantité et/ou le choix de ces pigments sont généralement ajustés en prenant en compte la quantité en nanotubes présente dans la composition cosmétique considérée.

Les nacres peuvent être présentes dans la composition à raison de 0,01 à 25 % en poids, notamment de 0,01 à 15 % en poids, et en particulier de 0,02 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

25 Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

30 Les charges complémentaires peuvent être présentes à raison de 0,01 à 40 % en poids, notamment 0,01 à 30 % en poids, et en particulier de 0,02 à 20 % en poids par

rapport au poids total de la composition. Leur quantité est également généralement ajustée en prenant en compte la quantité en nanotubes.

Il peut notamment s'agir de charges sphériques comme par exemple le talc, le stéarate de zinc, le mica, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon[®]) (Orgasol[®] de chez Atochem), les poudres de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon[®]), l'amidon, le nitrure de bore, des microsphères polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel[®] (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap[®] de la société Dow Corning), les microbilles de résine de silicone (Tospearls[®] de Toshiba, par exemple), et les organopolysiloxanes élastomères.

La composition peut comprendre également des colorants hydrosolubles ou liposolubles en une teneur allant de 0,01 à 6 % en poids, par rapport au poids total de la composition, notamment allant de 0,01 à 3 % en poids. Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC orange 5, et le jaune quinoléine. Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave et le bleu de méthylène.

La composition selon l'invention peut, de plus, comprendre tous les ingrédients classiquement utilisés dans les domaines concernés et plus spécialement dans le domaine cosmétique et dermatologique. Ces ingrédients sont en particulier choisis parmi les vitamines, les antioxydants, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres UV, les actifs hydrophiles ou lipophiles et leurs mélanges. Les quantités de ces différents ingrédients sont celles classiquement utilisées dans les domaines concernés et par exemple de 0,01 à 20 % du poids total de la composition.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction considérée.

La composition de l'invention peut être obtenue selon les procédés de préparation classiquement utilisés en cosmétique ou en dermatologie.

Elle peut se présenter sous forme d'une solution aqueuse ou huileuse, d'une émulsion directe ou inverse.

Elle peut également se présenter sous la forme d'un produit coulé en stick ou en coupelle comme les rouges à lèvres ou les baumes à lèvres, les fonds de teint coulés, les produits anti-cernes, les « correcteurs » et/ou « embellisseurs » de teint et les fards à paupières ou à joues.

5 Elle peut se présenter sous la forme d'un produit de soin et/ou de maquillage des ongles, de la peau et/ou des lèvres.

Elle peut également se présenter sous la forme d'un produit capillaire pour le soin et/ou le coiffage du cheveu que ce soit pour les laques, sprays, gels, mousses, shampooings, après shampooings.

10 Il peut s'agir d'une formulation en présence d'agent propulseur qui peut être n'importe quel gaz liquéfiable utilisé habituellement dans des dispositifs aérosol.

La présente invention concerne également un procédé de traitement cosmétique d'au moins une matière kératinique, notamment la peau, les cheveux et/ou les ongles
15 comprenant l'application sur ladite matière d'une composition selon l'invention.

Les exemples de compositions ci-après sont donnés à titre illustratif et sans caractère limitatif.

20 **EXEMPLE 1**

1/ Préparation du polymère bloc polyoxyde de propylène -bloc-poly(γ -benzyl-L-glutamate) :

- On dissout 2,454g de (γ -benzyl-L-glutamate-N-carboxyanhydride dans 60 g de dichlorométhane, sous argon,

25 - 0,875g de polypropylène glycol α,ω NH₂ (4000 g/mol) dissous dans 4 g de dichlorométhane sont ajoutés à cette solution à l'aide d'une seringue.

La réaction a lieu durant 5 jours, à température ambiante.

Le milieu réactionnel est ensuite précipité dans l'éther éthylique.

On obtient une poudre blanche qui est séchée sous vide donner 1,86g de
30 polymère, soit un rendement de 62 %.

2/ Préparation du polymère bloc polypropylène glycol-bloc-poly(L-acide glutamique) par hydrolyse du groupement benzyle :

- on place 1,86 g du polymère synthétisé ci-dessus au reflux dans 15 ml d'acide trifluoroacétique pendant 4h.

5 Puis, le polymère est précipité dans l'éther éthylique et séché sous vide.

On récupère 1,2 g de polymère, soit un rendement d'hydrolyse de 70 % mesuré par RMN.

EXEMPLE 2

10 Polyaminoacide-b-poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène)-b-polyaminoacide

Le poly(oxyde d'éthylène /co oxyde de propylène)- α,ω diNH₂ (P(OE/PO) -diNH₂) de masse 1000 g.mol⁻¹ (1g) est mis en solution dans 10ml de Chloroforme.

15 Le milieu réactionnel est mis sous balayage d'azote. 0,86g de valine-NCA sont alors ajoutés sur 2h : on observe un dégagement gazeux (CO₂). La réaction est laissée à température ambiante pendant 24h.

Selon ce procédé, sont obtenus les polymères suivants :

	Prépolymère	NCA ^c	Rapport Massique ^d : P(OE/PO) diNH ₂ / NCA	Composition du polymère obtenu : rapport massique COIL/ROD ^e
Exemple 2.1	P(OE/PO) diNH ₂ ^a : 2g	valine : 0,86g	70/30	84/16
Exemple 2.2	P(OE/PO) -diNH ₂ ^a : 1.514g	Benzyl- Glutamate : 1.816	45/55	55/45

20

^a) poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène)- α,ω diNH₂ avec un ratio en moles de PO/EO=3/19 ; de masse 1000 g.mol⁻¹.

^c) Dérivé N –CarboxyAnhydride : (voir dessin ci-dessous)

^d) Rapport massique dans le mélange de départ.

^{e)} Rapport massique dans le polymère après purification, déterminé par RMN.

EXEMPLE 3

5 Selon le même procédé que celui décrit précédemment, on obtient les polymères suivants :

	Prépolymère	NCA ^c	Rapport Massique ^d : PDMS diNH ₂ / NCA	Composition du polymère obtenu : rapport massique COIL/ROD ^e
Exemple3.1	PDMSdiNH ₂ ^b : 0,28g	Benzyl-Glutamate : 1,35g	17/83	20/80

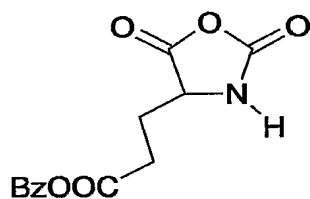
^{b)} Polydiméthylsiloxane α,ω diNH₂ de masse 10000g.mol⁻¹.

10

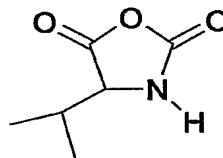
^{c)} N-Carboxyanhydride dont les structures sont données ci-dessous.

^{d)} Rapport massique dans le mélange de départ.

^{e)} Rapport massique dans le polymère après purification, déterminé par RMN.



Benzyl Glutamate-NCA



Valine-NCA

15

EXEMPLE 4

Composition cosmétique capillaire :

Le composé de l'exemple 1 est solubilisé dans de l'eau à raison de 10 % en poids par solubilisation directe.

La solution est mise en flacon pompe et propulsée sur les cheveux. Le spray donne un produit coiffant les cheveux, sans collant.

EXEMPLE 5

Composition cosmétique capillaire :

Le composé de l'exemple 2.2 est solubilisé dans de l'eau à raison de 10 % en poids par solubilisation directe.

La solution est mise en flacon pompe et propulsée sur les cheveux. Le spray donne un produit coiffant les cheveux, sans collant

10

EXEMPLE 6

Composition cosmétique pour ongles :

Le composé de l'exemple 3.1 est solubilisé à 20 % en poids dans l'acétate d'éthyle.

15

Cette solution est appliquée sur les ongles.

Un film brillant est ainsi obtenu non collant.

REVENDICATIONS

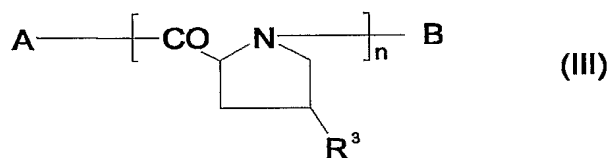
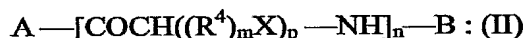
1. Composition cosmétique contenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un copolymère bloc de type ROD-COIL comprenant au moins une structure bloc polymérique à conformation variable dite COIL liée à au moins une structure bloc à conformation limitée dite ROD, caractérisée en ce que ladite structure bloc ROD est de nature polymérique et composée en tout ou partie de motif(s) peptidique(s) ou analogue(s) avec tout ou partie des atomes d'hydrogène libres desdits motifs peptidiques participant à des liaisons hydrogènes non covalentes au sein de la structure ROD.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que les liaisons hydrogènes non covalentes au sein de la structure ROD sont en nombre suffisant et/ou placées stratégiquement pour assurer à ladite structure polymérique ROD une distance moyenne entre les extrémités de chaîne, $\langle R_0^2 \rangle_{rod}$ satisfaisant à la convention :

$$\langle R_0^2 \rangle_{rod} = CN L^2 \text{ où}$$

L représente la longueur d'un monomère,
C représente les restrictions imposées à la chaîne avec C supérieur à 1, notamment variant de 4 à 10, et
N représente le nombre de monomères constituant le bloc.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la structure polymérique bloc ROD répond en tout ou partie à la formule générale (II) ou (III) :



dans lesquelles :

- n représente un nombre entier au moins égal à 3
- m représente un nombre entier variant de 0 à 30
- p représente un nombre entier variant de 0 à 1

- X représente :
 - OR^1 ,
 - NR^1R^2 ,
 - $COOR^1$,
 - 5 - $NH-C(NH)NR^1R^2$,
 - un hétérocycle, condensé ou non, pouvant comprendre 1 à 2 atomes d'azote et être insaturé,
 - SR^1 ,
 - $OCOR^1$,
 - 10 - $CONR^1R^2$,
 - $OCOOR^1$,
 - $CONR^1R^2$,
 - NR^1COR^2 ,
 - NR^1COOR^2 ,
 - 15 - $PO(OR^1)_2$,
 - SSR^1 ,
 - $SCOR^1$,
 - $SCOOR^1$, ou
 - SO_3H ,
- 20 - R_1 , R_2 et R_3 représentent indépendamment l'un de l'autre :
 - un atome d'hydrogène,
 - un groupement alkyle linéaire, en particulier en C_1 à C_{12} , notamment en C_2 à C_8 , ramifié, le cas échéant cyclique, ou
 - un groupement aromatique, notamment aryle, aralkyle, alkylaryle ou
 - 25 diaryle en C_1 à C_{30} , par exemple de type benzyle,
- R_4 représente un groupement divalent alkylène linéaire en particulier en C_1 à C_{12} , notamment en C_2 à C_8 , ramifié, le cas échéant cyclique, ou un groupement aromatique, notamment arylène, aralkylène ou alkylarylène ou diarylène en C_1 à C_{30} par exemple de type benzylène,
- 30 avec R^4 , m et X pouvant avoir respectivement des significations différentes au sein de la formule générale (II),

- A représente une fonction hydroxyle ou dérivée, figure la liaison établie avec une structure bloc COIL, ou figure une fonction capable d'amorcer la polymérisation du peptide, et

- 5 - B représente un atome d'hydrogène ou figure la liaison établie avec une structure bloc COIL,
 - et leurs dérivés.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que ledit copolymère bloc ROD -COIL répond à la formule (II) dans laquelle

- 10 - m représente un nombre entier allant de 0 à 12,
 - X représente un groupement choisi parmi $-OR^1$, $-NR^1R^2$, $-COOR^1$, $-NR^1COR^2$, $-CONR^1R^2$, $-NR^1COO R^2$ ou $-SR^1$,

avec R^1 et R^2 représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, phényle, benzyle, trifluorométhyle, $-(CH_2)_2OH$ ou $-(CH_2)_3OH$.

- 15 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la structure bloc ROD dérive de l'homopolymérisation ou copolymérisation d'un ou plusieurs acides aminés choisis dans le groupe consistant en les glycine, alanine, phénylalanine, valine, isoleucine, leucine, arginine, asparagine, acide aspartique, cystéine, méthionine, glutamine, acide glutamique, histidine, lysine, sérine, thréonine, tryptophane,
 20 tyrosine, proline et leurs dérivés.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la structure bloc ROD est ou dérive de :

- 25 - la poly(L-leucine), la poly(L-valine), la poly(phénylalanine),
 - la poly(L-lysine) et ses dérivés comme les poly(N-benzyloxycarbonyl-L-lysine) et poly(N-trifluoroacétyl-L-lysine) et leurs sels tels que les chlorhydrates
 - le poly(acide L-Glutamique), ses sels, tels que le sel de sodium, et ses dérivés comme les poly γ -alkylesters en C_1 - C_{30} de l'acide L-Glutamique tel que le poly(γ -méthyl-L-Glutamate) ou les poly γ - aryl esters en C_1 - C_{30} ou les poly γ -alkyls aryl esters en C_1 - C_{30} tel que le poly(γ -benzyl-L-Glutamate),
 30 - la polyglutamine et ses dérivés comme les poly(N-hydroxyéthyl-L-glutamine et poly(N-hydroxypropyl-L-glutamine), et

- les copolymères polypeptidiques des monomères précédents du type poly(hydroxyéthyl-L-glutamine/leucine), la poly(hydroxyéthyl-L-glutamine/valine), poly(γ -benzyl-L-Glutamate/leucine), poly(γ -benzyl-L-Glutamate/D,Lphénylalanine, poly(γ -benzyl-L-Glutamate/cinnamylglutamate), poly (N-benzyloxycarbonyl-L-lysine/ γ -benzyl-L-Glutamate), leurs sels et dérivés.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la masse en nombre des blocs ROD varie de 200 g/mol à 1 000 000 g/mol, en particulier de 250 g/mol à 800 000 g/mol, et plus particulièrement de 250 g/mol à 500 000 g/mol.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que les blocs ROD sont présents à raison d'au moins 10 %, en particulier d'au moins 15 %, notamment d'au moins 30 %, et en particulier à raison d'au plus 90 %, notamment d'au plus 85 %, voire d'au plus 80 % en poids par rapport au poids total du copolymère.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la distance moyenne entre les extrémités de chaîne dans le bloc COIL, à savoir $\langle R_0^2 \rangle_{\text{coil}}$ satisfait à la convention :

$$\langle R_0^2 \rangle_{\text{coil}} N L^2,$$

avec N et L tels que définis en revendication 2.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le bloc COIL est composé d'un ou plusieurs copolymères ou homopolymères dérivant de la polymérisation radicalaire de monomères comprenant des motifs éthyléniques, vinyliques, allyliques (méth)acrylates et/ou (méth)acrylamides et dérivés.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le polymère COIL est choisi parmi les :

- copolymères vinyliques/(méth)acrylates, vinyliques/(méth)acrylamides, vinyliques/(méth)acrylates/méthacrylamides, oléfiniques/vinyliques, (méth)acrylates/(méth)acrylamides et les (méth)acrylates/(méth)acrylates,
- homopolymères ou copolymères à base d'acétate de vinyle, de styrène, de vinylpyrrolidone, de vinylcaprolactame, de (méth)acrylate de polyoxyde d'éthylène, de (méth)acrylate de stéaryle, de (méth)acrylate de lauryle, de laurate de vinyle, de (méth)acrylate de butyle, de (méth)acrylate d'éthylhexyle, d'acide crotonique, d'acide (méth)acrylique, d'anhydride maléique, d'acide styrène sulfonique, de

diméthylallylamine, de vinylpyridine, de (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, de diméthylaminopropyl(méth)acrylamide, et leurs sels,

- polycondensats de polyuréthane et/ou de polyurées, de polyesters aliphatiques, polyamides aliphatiques ou de leurs copolymères,

5 - polycondensats de polyuréthane et/ou de polyurées, de polyesters aliphatiques, de polyamides aliphatiques ou leurs copolymères, comme par exemple les polycondensats : poly(uréthane/urée) et poly(ester/amide),

10 - polymères obtenus par ouverture de cycle choisis parmi les polyéthers de type polyoxyde d'éthylène, polyoxyde de propylène et leurs copolymères, les polylactides, les polyesters comme la polycaprolactone ; et les polyoxazolines tels que la poly(2-méthylloxazoline), ou la poly(2-éthylloxazoline),

- homopolymères de siloxane, tels que par exemple polydiméthylsiloxane (PDMS), et polyméthylphénylsiloxane ou polyméthyllaurylsiloxane,

15 - polymères obtenus par métathèse comme le poly(norbornène) et ses copolymères,

- polymères obtenus par polymérisation cationique tels que les polyvinylalkyléthers comme par exemple les polyvinylméthyléthers, et

- les copolymères des différents types de polymères précités,
- les copolymères des différents types de polymères précités avec d'autres

20 copolymères, comme par exemple les polysiloxane/ polyoxyde d'éthylène, et

- leurs sels et leurs dérivés.

25 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que la masse en nombre des blocs COIL varie de 300 g/mol à 1 000 000 g/mol, en particulier de 500 g/mol à 800 000 g/mol, et plus particulièrement de 500 g/mol à 500 000 g/mol.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que sa masse globale en nombre varie de 700 g/mol à 1 000 000 g/mol, en particulier de 1 000 g/mol à 800 000 g/mol, et plus particulièrement de 2 000 g/mol à 500 000 g/mol.

30 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que ledit copolymère bloc ROD-COIL est non réticulé.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en que ledit copolymère ROD-COIL est choisi dans le groupe comportant:

- des diblocs ROD-bloc-COIL (encore abrégé ROD-b-COIL) comme par exemple comme les polyoxyde d'éthylène -b- poly (gamma Benzyl L-glutamate) ; poly(N-benzyloxycarbonyl-L-lysine)-b- polyoxyde d'éthylène ; polyoxyde d'éthylène -b- poly gamma acide L-glutamique, polyL-lactide-b-poly (gamma Benzyl L-glutamate) ;
- 5 polyoxyde d'éthylène -b- poly (gamma Benzyl L-glutamate), poly (gamma Benzyl Lysine)-b-polystyrène, les polydiméthylsiloxane -b-poly(L-acide glutamique) ; polyacide acrylique-b-poly(L-acide glutamique) ; polyester sulfonique-b-poly(L-acide glutamique), poly(gamma methyl-Lglutamate)-b-polyuréthane polyéthylène imine-b- poly(L-phénylalanine) ; polyméthylloxazoline-b-poly(L-phénylalanine) ; polycaprolactone-b-poly
- 10 (L-alanine) ; polycaprolactone-b-polyglycine ; polybutadiène-b-poly(L-acide glutamique), polydiméthylsiloxane-b- poly(Benzyl-Glutamate) ; poly(N-benzyloxycarbonyl-L-lysine)-b- poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène) ; poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène)-b- poly gamma acide L-glutamique, poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène)-b- poly (gamma Benzyl L-glutamate) et leurs sels,
- 15 - des triblocs COIL-bloc-ROD-bloc-COIL ou ROD-b-COIL-b-ROD comme par exemple les poly (gamma Benzyl L-glutamate)-b-polystyrène -b- poly (gamma Benzyl L-glutamate) ; poly(L-acide glutamique) -b-polybutadiène-b-poly(L-acide glutamique) ; poly(L-acide glutamique)-b-polydiméthylsiloxane-b- poly(L-acide glutamique) ; poly (gamma Benzyl L-glutamate)-b- poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène)-b- poly
- 20 (gamma Benzyl L-glutamate) ; poly(Benzyl-Glutamate) -b-polydiméthylsiloxane-b- poly(Benzyl-Glutamate) ; poly(L-acide glutamique) -b-polyacide acrylique-b-poly(L-acide glutamique) ; poly(L-acide glutamique) -b-polyester sulfonique-b-poly(L-acide glutamique), poly(gamma methyl-Lglutamate)-b-polyuréthane-b- poly(gamma methyl-Lglutamate ; poly(L-phénylalanine)-b-polyéthylène imine-b- poly(L-phénylalanine) ;
- 25 poly(L-phénylalanine) -b-polyméthylloxazoline-b-poly(L-phénylalanine) ; poly(L-alanine)-b- polycaprolactone-b-poly (L-alanine) ; polyglycine-b-polycaprolactone-b-polyglycine ; poly(L-valine)-b-poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène)-b-poly(L-valine) et leurs sels.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,

30 caractérisée en ce qu'elle contient 0,5 % en poids à 90 % en poids, en particulier de 0,7 % en poids à 85 % en poids, et plus particulièrement de 0,8 % en poids à 75 % en poids de copolymère(s) par rapport au poids total de la composition.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une phase aqueuse.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend au moins une phase grasse.

5 19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 et 18, caractérisée en ce qu'elle est anhydre.

20. Composition selon la revendication 18 ou 19, caractérisée en ce que ladite phase grasse contient au moins un corps gras liquide à température ambiante et à pression atmosphérique et/ou au moins un corps gras solide à température ambiante et à pression
10 atmosphérique.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce que ledit corps gras liquide à température ambiante et à pression atmosphérique comprend au moins une huile volatile ou non volatile ou un de leurs mélanges.

22. Composition selon la revendication 20 ou 21, caractérisée en ce que ledit
15 corps gras liquide à température ambiante et à pression atmosphérique représente de 0,01 à 90 % en poids, notamment de 0,1 à 85 % en poids par rapport au poids total de la phase grasse.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, caractérisée en ce que ledit corps gras solide à température ambiante et à pression atmosphérique est choisi parmi les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges.

20 24. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 23, caractérisée en ce que ladite phase grasse contient au moins un corps gras solide à raison de 0,01 à 50 %, notamment de 0,1 à 40 %, et en particulier de 0,2 à 30 %, en poids par rapport au poids total de la composition.

25 25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend en outre une phase particulière à raison de 0,01 à 40 %, notamment de 0,01 à 30 %, et en particulier de 0,05 à 20 %, en poids par rapport au poids total de ladite composition.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée en ce que ladite phase particulière comprend au moins un pigment et/ou au moins une nacre et/ou au moins une
30 charge complémentaire.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 et 20 à 26, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une émulsion directe ou inverse.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme de produits coulés en stick ou en coupelle.

5 29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un produit de maquillage et/ou de soin pour la peau et/ou les lèvres.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un produit de soin et/ou de maquillage des ongles.

10 31. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un produit de soin et/ou de coiffage du cheveu.

32. Procédé de traitement cosmétique d'une matière kératinique comprenant au moins l'application sur ladite matière d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 31.

15 33. Utilisation d'un copolymère tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 à titre de tensioactifs.

34. Utilisation d'un copolymère tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 à titre d'agent rhéologique.

20 35. Copolymère bloc de type ROD-COIL comprenant au moins une structure bloc polymérique à conformation variable dite COIL liée à au moins une structure bloc à conformation limitée dite ROD, caractérisé en ce que ladite structure bloc ROD est de nature polymérique et composée en tout ou partie de motif(s) peptidique(s) ou analogue(s) avec tout ou partie des atomes d'hydrogène libres desdits motifs peptidiques participant à des liaisons hydrogènes non covalentes au sein de la structure ROD, et en ce que ledit bloc COIL est composé de :

25 - homo ou copolymères radicalaires dérivant de la polymérisation radicalaire d'au moins un monomère éthylénique du type butadiène, ou (méth)acrylique, (méth)acrylamide, allylique, ester d'alcool vinylique ou éther vinylique.

30 - polycondensats de polyuréthane et/ou de polyurées, de polyesters aliphatiques, de polyamides aliphatiques ou leurs copolymères, comme par exemple les polycondensats : poly(uréthane/urée) et poly(ester/amide),

- polymères obtenus par ouverture de cycle choisis parmi les polyesters comme la polycaprolactone ; et les polyoxazolines tels que la poly(2-méthyloxazoline), ou la poly(2-éthyloxazoline),

5 - homopolymères de siloxane, tels que par exemple polydiméthylsiloxane (PDMS), et polyméthylphénylsiloxane ou polyméthyllaurylsiloxane

- polymères obtenus par métathèse comme le poly(norbornène) et ses copolymères,

- copolymères comprenant des monomères obtenus par polymérisation cationique tels que les polyvinylalkyléthers comme par exemple les polyvinylméthyléthers,

10 - les copolymères des différents types de polymères précités comme par exemple les poly(uréthane siloxane),

- les copolymères des différents types de polymères précités avec d'autres copolymères comme par exemple les copolymères polysiloxane/ polyoxyde d'éthylène, et

- leurs sels et dérivés.

15 36. Copolymère selon la revendication 35, caractérisé en ce que le bloc ROD est tel que défini en revendications 2 à 8.

37. Copolymère selon la revendication 35 ou 36, caractérisé en ce que le bloc COIL est tel que défini en revendications 12 à 14.

38. Copolymère caractérisé en ce qu'il est choisi dans le groupe comportant:

20 - les diblocs ROD-bloc-COIL comme les poly(N-benzyloxycarbonyl-L-lysine)-b- polyoxyde d'éthylène ; polyoxyde d'éthylène -b- poly gamma acide L-glutamique ; PolyL-lactide-b-poly (gamma Benzyl L-glutamate) ; polyoxyde d'éthylène -b- poly (gamma Benzyl L-glutamate), poly (gamma Benzyl Lysine)-b-polystyrène, polydiméthylsiloxane -b-poly(L-acide glutamique) ; polyacide acrylique-b-poly(L-acide glutamique) ; polyester sulfonique-b-poly(L-acide glutamique), poly(gamma methyl-Lglutamate)-b-polyuréthane polyéthylène imine-b- poly(L-phénylalanine) ; polyméthyloxazoline-b-poly(L-phénylalanine) ; polycaprolactone-b-poly (L-alanine) ; polycaprolactone-b-polyglycine ; polybutadiène-b-poly(L-acide glutamique) polydiméthylsiloxane-b- poly(Benzyl-Glutamate) ; poly(N-benzyloxycarbonyl-L-lysine)-b- poly(oxyde d'éthylène co oxide de propylène) ; poly(oxyde d'éthylène co oxide de propylène)-b- poly gamma acide L-glutamique, poly(oxyde d'éthylène co oxide de propylène)-b- poly (gamma Benzyl L-glutamate), et leurs sels,

25

30

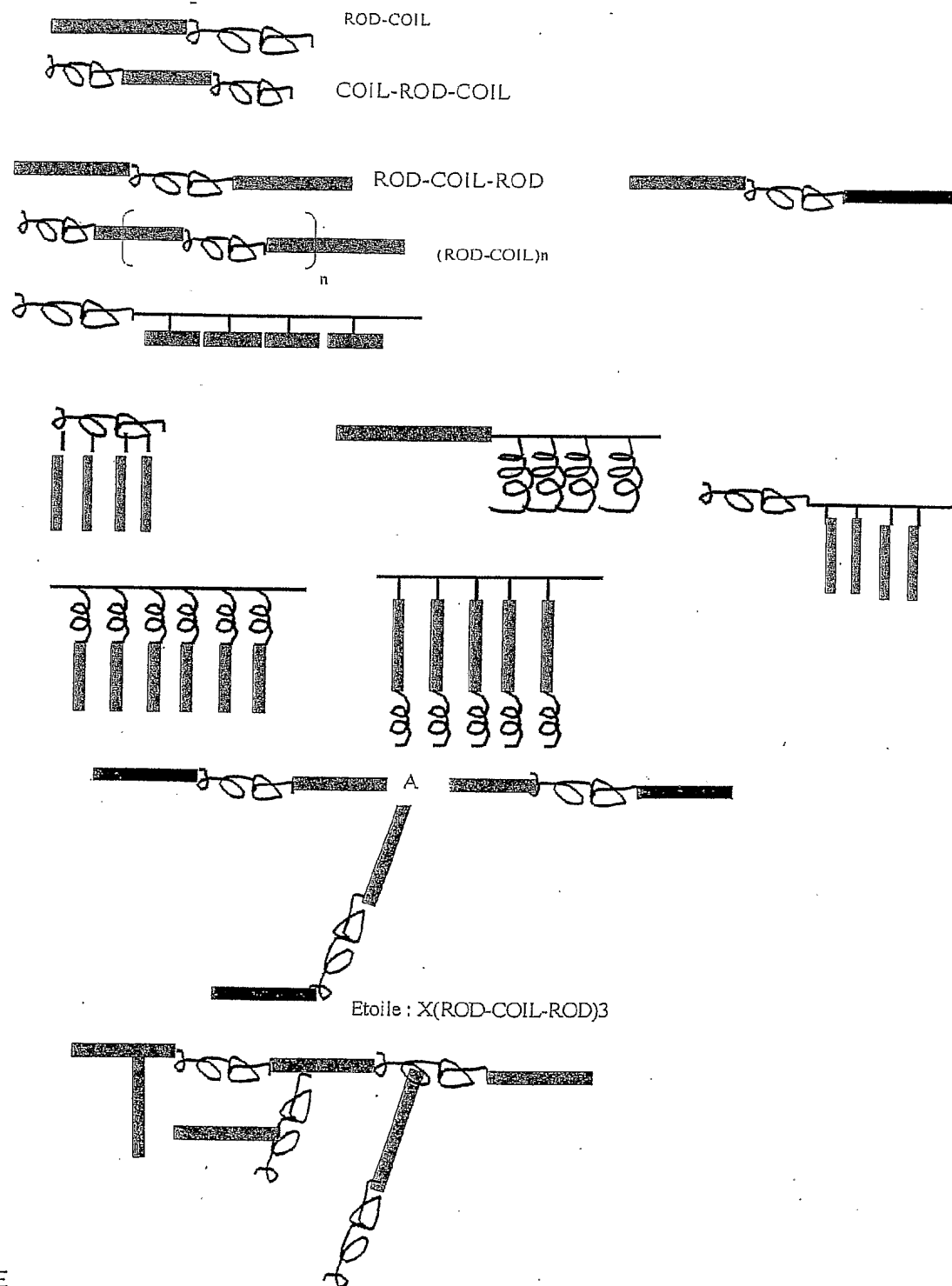
- des triblocs COIL-bloc-ROD-bloc-COIL ou ROD-b-COIL-b-ROD comme les poly (gamma Benzyl L-glutamate)-b-polyoxyde de propylène -b- poly (gamma Benzyl L-glutamate) ; poly (gamma Benzyl L-glutamate)-b-polystyrène -b- poly (gamma Benzyl L-glutamate) ; poly(L-acide glutamique) -b-polybutadiène-b-poly(L-acide glutamique) ;
- 5 poly(L-acide glutamique)-b-polydiméthylsiloxane-b- poly(L-acide glutamique), poly(L-acide glutamique)-b-polydiméthylsiloxane-b- poly(L-acide glutamique) poly (gamma Benzyl L-glutamate)-b- poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène)-b- poly (gamma Benzyl L-glutamate) ; poly(Benzyl-Glutamate)-b-polydiméthylsiloxane-b- poly(Benzyl-Glutamate) ; poly(L-acide glutamique) -b-polyacide acrylique-b-poly(L-acide glutamique) ;
- 10 poly(L-acide glutamique) -b-polyester sulfonique-b-poly(L-acide glutamique), poly(gamma methyl-Lglutamate)-b-polyuréthane-b- poly(gamma methyl-Lglutamate ; poly(L-phénylalanine)-b-polyéthylène imine-b- poly(L-phénylalanine) ; poly(L-phénylalanine) -b-polyméthylloxazoline-b-poly(L-phénylalanine) ; poly(L-alanine)-b- polycaprolactone-b-poly (L-alanine) ; polyglycine-b-polycaprolactone-b-polyglycine ;
- 15 poly(L-valine)-b-poly(oxyde d'éthylène co oxyde de propylène)-b-poly(L-valine) et leurs sels.

1/1

Structures des polymères : Copolymère BLOC ROD- COIL

ROD=

COIL=

FIGURE UNIQUE

hyperbranchés

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/050679

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L71/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08G A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>LECOMMANDOUX ET AL.: "Self-assembly of Rod-coil diblock oligomers based on alpha-helical peptides" MACROMOLECULES, vol. 34, no. 26, 7 November 2001 (2001-11-07), pages 9100-9111, XP002286197 page 9100, column 1 - page 9101, column 1</p> <p>----- -/--</p>	35-37

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 April 2005

Date of mailing of the international search report

02/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wirth, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/050679

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>FLOUDAS, PAPADOPOULOS, KLOK ET AL.: "Hierarchical self assembly of Poly(gamma-benzyl-L-glutamate)-PEG-Poly(gamma-benzyl-L-glutamate) Rod-coil triblock copolymers" MACROMOLECULES, vol. 36, no. 10, 18 April 2003 (2003-04-18), pages 3673-3683, XP002286198 page 1; figure 1</p> <p>-----</p>	35-38
X	<p>CAILLOL ET AL.: "Synthesis and self-assembly properties of peptide-poly lactide block copolymers" MACROMOLECULES, vol. 36, no. 4, 18 January 2003 (2003-01-18), pages 1118-1124, XP002286199 page 1 - page 2</p> <p>-----</p>	35-38
X	<p>RYUICHIRO ET AL.: "Membrane properties of A_BA Type block" EUR.POLYM.J., vol. 32, no. 2, 1996, pages 233-237, XP002286200 page 1</p> <p>-----</p>	35-38
X	<p>WO 95/22991 A (JONES STEPHEN ; POUTON COLIN (GB); THREADGILL MICHAEL (GB); NYCOMED IM) 31 August 1995 (1995-08-31) pages 38-41; claims 1-12</p> <p>-----</p>	1
A	<p>LECHNER: "Makromolekulare Chemie" 1993, BIRKHÄUSER, ALLEMAGNE, XP002286201 page 25 - page 37</p> <p>-----</p>	2,9
X	<p>WO 03/090727 A (FLAMEL TECHNOLOGIES; CAILLOL SYLVAIN; MEYRUEIX, REMI; BRYSON, NATHAN;) 6 November 2003 (2003-11-06) page 15, lines 6-20; claims; examples</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/050679

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9522991	A	31-08-1995	US 5618528 A	08-04-1997
			AU 1817095 A	11-09-1995
			CA 2183766 A1	31-08-1995
			CN 1146726 A	02-04-1997
			EP 0748226 A1	18-12-1996
			WO 9522991 A2	31-08-1995
			JP 9509443 T	22-09-1997
			US 5853713 A	29-12-1998
WO 03090727	A	06-11-2003	FR 2838964 A1	31-10-2003
			AU 2003249153 A1	10-11-2003
			EP 1511471 A1	09-03-2005
			WO 03090727 A1	06-11-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/050679

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08L71/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L C08G A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>LECOMMANDOUX ET AL.: "Self-assembly of Rod-coil diblock oligomers based on alpha-helical peptides" MACROMOLECULES, vol. 34, no. 26, 7 novembre 2001 (2001-11-07), pages 9100-9111, XP002286197 page 9100, colonne 1 - page 9101, colonne 1</p> <p>-----</p> <p>-/--</p>	35-37



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 avril 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/05/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Wirth, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/050679

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FLOUDAS, PAPADOPOULOS, KLOK ET AL.: "Hierarchical self assembly of Poly(gamma-benzyl-L-glutamate)-PEG-Poly(gamma-benzyl-L-glutamate) Rod-coil triblock copolymers" MACROMOLECULES, vol. 36, no. 10, 18 avril 2003 (2003-04-18), pages 3673-3683, XP002286198 page 1; figure 1 -----	35-38
X	CAILLOL ET AL.: "Synthesis and self-assembly properties of peptide-poly lactide block copolymers" MACROMOLECULES, vol. 36, no. 4, 18 janvier 2003 (2003-01-18), pages 1118-1124, XP002286199 page 1 - page 2 -----	35-38
X	RYUICHIRO ET AL.: "Membrane properties of A_B_A Type block" EUR.POLYM.J., vol. 32, no. 2, 1996, pages 233-237, XP002286200 page 1 -----	35-38
X	WO 95/22991 A (JONES STEPHEN ; POUTON COLIN (GB); THREADGILL MICHAEL (GB); NYCOMED IM) 31 août 1995 (1995-08-31) pages 38-41; revendications 1-12 -----	1
A	LECHNER: "Makromolekulare Chemie" 1993, BIRKHÄUSER, ALLEMAGNE, XP002286201 page 25 - page 37 -----	2,9
X	WO 03/090727 A (FLAMEL TECHNOLOGIES; CAILLOL SYLVAIN; MEYRUEIX, REMI; BRYSON, NATHAN;) 6 novembre 2003 (2003-11-06) page 15, ligne 6-20; revendications; exemples -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR2004/050679

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9522991	A	31-08-1995	US 5618528 A	08-04-1997
			AU 1817095 A	11-09-1995
			CA 2183766 A1	31-08-1995
			CN 1146726 A	02-04-1997
			EP 0748226 A1	18-12-1996
			WO 9522991 A2	31-08-1995
			JP 9509443 T	22-09-1997
			US 5853713 A	29-12-1998
WO 03090727	A	06-11-2003	FR 2838964 A1	31-10-2003
			AU 2003249153 A1	10-11-2003
			EP 1511471 A1	09-03-2005
			WO 03090727 A1	06-11-2003